

水热法制备自组生长的硅纳米管的方法

技术领域

本发明公开了一种水热法制备自组生长的硅纳米管的方法，特指系一种无机溶液生长法（水热法）制备自组生长的硅纳米管的方法。

5 背景技术

由于元素硅的硅键为 sp^3 杂化，而具有这种杂化键的物质难于形成管状结构，所以虽然对硅纳米管进行了大量的理论研究，理论上认为可以形成硅纳米管，但是目前在硅纳米管，尤其是自组生长的硅纳米管的制备方面仍是一个极具挑战性的世界性难题，未出现实质性的突破。由于碳纳米管独特性质，在世界引起了研究热潮，众多研究小组都试图研制出自组生长的硅纳米管。最近 Sungkyunkwan University 的 Jeong 等和 Zhejiang University 的 Sha 等分别以模板生长方法制得了硅纳米管并发表在了材料国际核心杂志《先进材料》(Adv. Mater.)上。Jeong 等在 5×10^{-10} Torr 的真空分子束外延生长(MBE)室中于 400°C 在氧化铝模板上溅射硅原子或硅团簇，溅射时间为 10min，并进一步在 600°C 或 750°C 氧化处理后制备了直径低于 100nm 的硅纳米管；Sha 等以纳米氧化铝沟道 (NCA) 为衬底模板，以硅烷为硅源、金属 Au 为催化剂，于 620°C、1450Pa 时通过化学气相沉积催化生长了直径低于 100nm 的硅纳米管。虽然目前该方法可以制得硅纳米管，但是实质上硅纳米管并不是依靠元素硅的自组生长而形成的，而是依靠模板内壁堆积生长的，因而不是真 15 正意义上的硅纳米管。
20

发明内容

本发明的目的在于提供一种采用硅源材料制备自组生长的硅纳米管的

方法，是一种无需添加金属催化剂、无需生长模板，工艺过程简单、易于操作控制、成本低、无污染、合成的直径小、分布均匀的水热溶液自组生长的硅纳米管的方法。

本发明是采用下述方案实现的：以水为溶剂，加入占溶剂重量 0.01—10%
5 的硅氧化物，混合后置入密封反应釜中，于 200-500℃温度、3-40MPa 压力
下保温 1-5 小时并均匀搅拌。

搅拌采用磁力搅拌器。

本发明所述硅氧化物可占溶剂重量 0.05-8%。

本发明所述硅氧化物可占溶剂重量 0.1-6%。

10 本发明可在 250-500℃温度、8-35MPa 压力下保温 1-4 小时并均匀搅拌
下制备。

本发明较佳的制备条件为 300-450℃温度、10-30MPa 压力下保温 1-3 小
时并均匀搅拌。

15 本发明另一较佳的制备条件为所述温度为 300~400℃、6~10MPa 压力下
保温 3~4 小时并均匀搅拌。

本发明由于采用上述工艺方法，无需添加金属催化剂、无需生长模板，
经表征鉴定可以确认制备出来的是一种自组生长的硅纳米管。由于是在水溶
液中制得自组生长的硅纳米管，不存在团聚、缠绕等问题，克服了目前纳米
材料存在易团聚、难分散等难以解决的问题，同时，所制备的自组生长的硅
20 纳米管具有较大的长/径比，为复合材料的增强、增韧提供了一种新的途径。
大量研究表明硅纳米线具有典型的量子限制效应及良好的物理性能而具有
极大的实际及潜在应用价值，而有理论研究表明硅纳米管比硅纳米线更容易

出现量子限制效应且性能更稳定，可以预计硅纳米管在将来的纳米器件应用方面具有很好的应用前景，极有可能成为纳米领域的一种极有应用潜力的新材料，为实现纳米器件的高集成、超小型化开辟了一条新思路。本发明工艺方法简单，操作容易、设备简易，成本低，为自组生长的硅纳米管的实际应用提供了条件。⁵ 本发明采用的是无毒原材料，原材料及制备过程均对环境无污染，完全符合环保要求的现代工业的发展方向，可实现自组生长的硅纳米管的工业化制备。

本发明工艺方法中制备出自组生长的硅纳米管的机理简述于下：根据 Charlier 等提出的纳米管的“lip-lip”生长模型，初步提出了硅纳米管的自组生长机理。¹⁰ 在纳米管的生长阶段，管生长端的化学键处于亚稳态能量最小值，阻止了管生长端的闭合，构成纳米管的原子不断的成键连接，使得纳米管持续生长，随着条件的改变，如温度的降低，管末端的化学键渐渐趋于稳定状态，由于闭合态比非闭合态更稳定，导致了纳米管生长端闭合并停止生长。
图1为自组生长的硅纳米管的生长过程示意图。在水热溶液高温高压条件下，¹⁵ 原子间的化学键均处于亚稳状态，且会有大量 H^+ 生成，硅及硅氧化物呈气态且同时相互之间会发生反应，有 Si 原子及原子 O^{2-} 生成，由于制备过程中反应釜内的气态物质一直在磁力搅拌器的均匀搅拌下，所以气态物质开始较均匀的核化，随后釜内的温度快速升高，这表明核化吸热后，会出现一个放热过程，即硅纳米管的自组生长过程。反应釜内存在温度场，即从釜体边缘²⁰ 至釜中心从高到低的温度梯度，在硅纳米管的生长过程中，硅与硅原子键相连接在低温区初步形成了管状结构（图 1(a)），此管状结构生长端的 Si-Si 键，处于亚稳态能量最小值，阻止了硅纳米管生长端的闭合，同时硅纳米管在搅

拌器的搅拌下不断在低温区与高温区之间运动，不同原子的碰撞机率增大，在高温区大量 Si 原子进入硅纳米管管壁中，与管壁中的 Si 原子结合于一起，从而导致了硅纳米管在温度场方向的一维生长，管界面的 Si 原子与气氛中的原子氧 (O^{2-}) 反应形成了较稳定的 SiO_2 层，阻止了硅纳米管在非一维方向的生长（图 1(b)）。由于水热状态下存在大量 H^+ ， H^+ 取代了晶体硅中四个 Si 原子中的一个 Si 位置，有可能使硅纳米管壁中的部分晶体硅变为了非晶硅，从而硅壁形成了类似石墨层状结构的硅层。当停止对釜体加热后，釜内温度、压力逐渐降低，硅纳米管末端的 Si-Si 键也渐渐从亚稳状态逐渐趋于稳定状态，同时釜内温度梯度也逐渐消失，导致了硅纳米管生长端逐渐闭合并停止生长（图 1(c)、(d)）。

附图说明

附图 1 为自组生长的硅纳米管的生长过程示意图。

附图 2 为本发明制备的自组生长的硅纳米管的透射电子显微镜（TEM）图像。

附图 3 为本发明制备的自组生长的硅纳米管的选区电子衍射（SAED）图像。

附图 4 为本发明制备的自组生长的硅纳米管的能量色散光谱（EDS）分析。

附图 5 为本发明制备的自组生长的硅纳米管管身的高分辨透射电子显微镜（HRTEM）图像。

附图 6 为本发明制备的自组生长的硅纳米管管生长顶端的高分辨透射电子显微镜（HRTEM）图像。

见附图 2，从图中可观察到大量纳米管状结构，大多数纳米管呈直线状且表面较光滑干净，其外部直径一般小于 20nm，约 8~20nm，长度达上百纳米，甚至可达微米级。内孔直径通常小于 5nm，有一定的直径分布，但范围较窄。自组生长的硅纳米管的头部都呈近似半圆的闭合结构，表明没有催化剂粒子存在，而且在管头部也未观察到开口结构。
5

见附图 3，从自组生长的硅纳米管的选区电子衍射花样可知，硅纳米管为多晶结构，从内到外的衍射环所对应的晶面分别为（111）、（220）、（311）面。

见附图 4，EDS 分析表明样品中含有硅与氧两种元素，且硅与氧的谱峰
10 高基本相同，说明样品中硅氧原子比接近 1，与原料中硅氧原子比较一致。

见附图 5、附图 6，通过 HRTEM 测量及装置在 TEM 上的软件（software of Digital Micrograph）计算分析硅纳米管的晶面间距、外径、内孔径、无定形外层及硅壁层厚度。从 HRTEM 图像中可明显观察到自组生长的硅纳米管具有中空的内孔，晶格条纹清晰的硅壁层及具有一定厚度的无定形氧化物外层，晶格条纹平行于硅纳米管的轴向方向生长，经测量计算可知管壁层的晶面间距为 0.31nm，正好与硅{111}面相吻合。管身（图 5）的外径约 14nm，
15 内孔约 1.5nm，硅壁厚约 5nm 及无定形外层厚度小于 2nm。所得到的自组生长的硅纳米管的生长端（图 6）的外径约 18nm，内孔比管身的大一些，约 3nm，硅壁厚约 5nm 及无定形外层厚度小于 2nm。自组生长的硅纳米管生长
20 顶端的氧化层外层分布并不均匀，且存在一些缺陷。由于反应釜内的环境为氧化环境，样品中含有硅与氧两种元素，同时二氧化硅是硅的化合物中最稳定的化合物，因此可以确定无定形外层为无定形二氧化硅。自组生长的硅纳

米管两端较为对称的硅壁层及无定形二氧化硅层表明所合成的硅纳米管为一种无缝的管状硅结构。因此，自组生长的硅纳米管的结构由三部分组成：内部为数纳米的中空结构，中部为晶体硅所组成的管壁结构，壁厚一般低于5nm，最外层为直径低于2nm的无定形二氧化硅外层。

5 具体实施方式

1：将占水重量0.01%的硅氧化物混合后置于密封反应釜中，在磁力搅拌器的均匀搅拌下，于200℃温度、3MPa压力下保温1小时，合成了平均内孔径低于5nm、平均外部直径约15nm的自组生长的硅纳米管。

2：将占水重量0.1%的硅氧化物混合后置于密封反应釜中，在磁力搅拌器的均匀搅拌下，于380℃温度、8MPa压力下保温1小时，合成了平均内孔径低于5nm、平均外部直径约15nm的自组生长的硅纳米管。

3：将占水重量0.5%的硅氧化物混合后置于密封反应釜中，在磁力搅拌器的均匀搅拌下，于500℃温度、8MPa压力下保温1小时，合成了平均内孔径低于5nm、平均外部直径约15nm的自组生长的硅纳米管。

4、将占水重量1%的硅氧化物混合后置于密封反应釜中，在磁力搅拌器的均匀搅拌下，于300℃温度、10MPa压力下保温3小时，合成了平均内孔径低于5nm、平均外部直径约15nm的自组生长的硅纳米管。

5：将占水重量4%的硅氧化物混合后置于密封反应釜中，在磁力搅拌器的均匀搅拌下，于380℃温度、15MPa压力下保温1小时，合成了平均内孔径低于5nm、平均外部直径约15nm的自组生长的硅纳米管。

6：将占水重量6%的硅氧化物混合后置于密封反应釜中，在磁力搅拌器的均匀搅拌下，于500℃温度、20MPa压力下保温1小时，合成了平均内孔

径低于 5nm、平均外部直径约 15nm 的自组生长的硅纳米管。

7、将占水重量 6%的硅氧化物混合后置于密封反应釜中，在磁力搅拌器的均匀搅拌下，于 380℃、8MPa 压力下保温 3 小时并均匀搅拌，合成了平均内孔径低于 5nm、平均外部直径约 15nm 的自组生长的硅纳米管。

5 8：将占水重量 8%的硅氧化物混合后置于密封反应釜中，在磁力搅拌器的均匀搅拌下，于 500℃温度、30MPa 压力下保温 2 小时，合成了平均内孔径低于 5nm、平均外部直径约 15nm 的自组生长的硅纳米管。

9：将占水重量 10%的硅氧化物混合后置于密封反应釜中，在磁力搅拌器的均匀搅拌下，于 500℃温度、30MPa 压力下保温 4 小时，合成了平均内孔径低于 5nm、平均外部直径约 15nm 的自组生长的硅纳米管。

10 10：将占水重量 8%的硅氧化物混合后置于密封反应釜中，在磁力搅拌器的均匀搅拌下，于 450℃温度、30MPa 压力下保温 3 小时，合成了平均内孔径低于 5nm、平均外部直径约 15nm 的自组生长的硅纳米管。

权 利 要 求

1、水热法制备自组生长的硅纳米管的方法，其特征在于：以水为溶剂，加入占溶剂重量 0.01—10% 的硅氧化物，混合后置入密封反应釜中，于 200-500℃ 温度、3-40MPa 压力下保温 1-5 小时并均匀搅拌。

5 2、根据权利要求 1 所述一种水热法制备自组生长的硅纳米管的方法，其特征在于：搅拌采用磁力搅拌器。

3、根据权利要求 1 所述一种水热法制备自组生长的硅纳米管的方法，其特征在于：硅氧化物占溶剂重量 0.05-8%。

4、根据权利要求 1 所述一种水热法制备自组生长的硅纳米管的方法，
10 其特征在于：硅氧化物占溶剂重量 0.1-6%。

5、根据权利要求 1 或 2 或 3 或 4 所述一种水热法制备自组生长的硅纳
米管的方法，其特征在于：在 250-500℃ 温度、8-35MPa 压力下保温 1-4 小
时并均匀搅拌。

6、根据权利要求 1 或 2 或 3 或 4 所述一种水热法制备自组生长的硅纳
15 米管的方法，其特征在于：300-450℃ 温度、10-30MPa 压力下保温 1-3 小时
并均匀搅拌。

7、根据权利要求 1 或 2 或 3 或 4 所述一种水热法制备自组生长的硅纳
米管的方法，其特征在于：所述温度为 300-400℃、6-10MPa 压力下保温 2-4
小时并均匀搅拌。

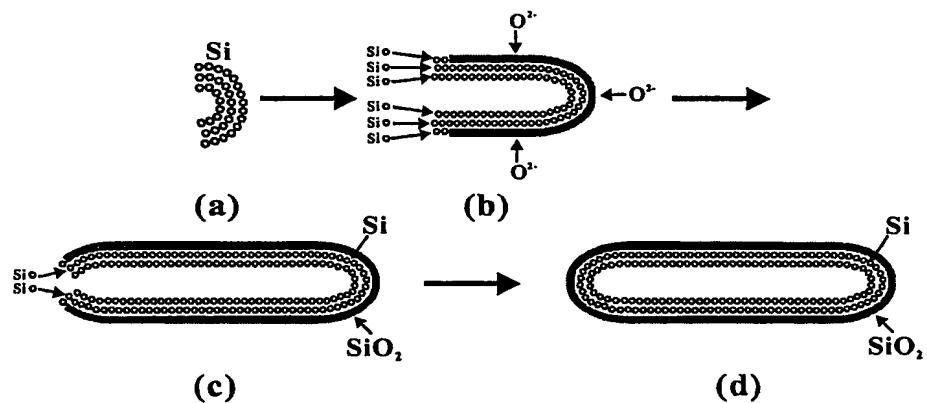


图 1

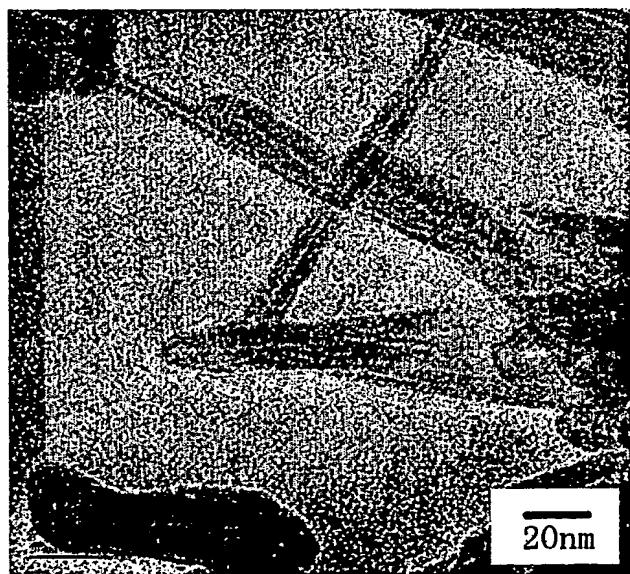


图 2

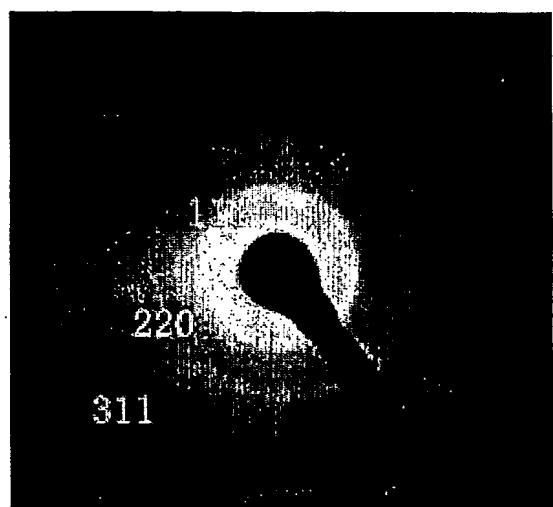


图 3

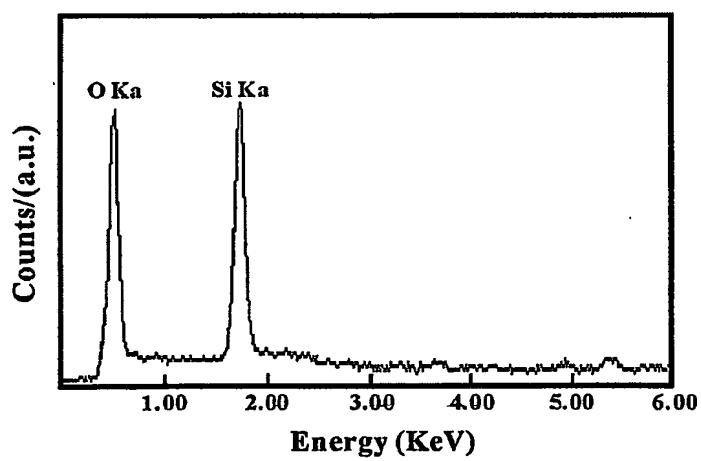


图 4

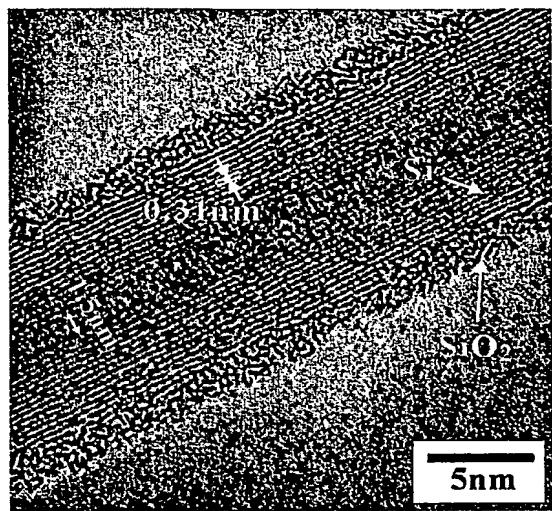


图 5

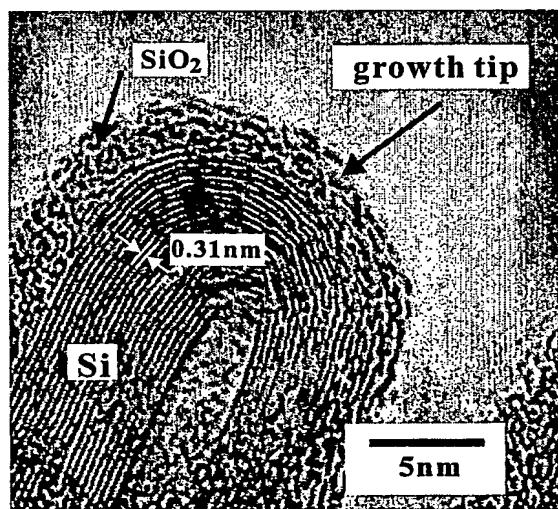


图 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2005/000630

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC⁷ C01B 33/023, B82B 3/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC⁷ C01B 33/+, B82B 3/00, 1/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNKI, CNPAT, WPI, EPODOC, PAJ silicon+, Si, nanotub+, nano w tub+, nanowir+, nano w wir+, water+, hydrothermal+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 1474434A (Shanghai Inst. of Microsystem & Information), 11. February 2004 (11.02.2004), See whole document	1-7
A	CN 1454841A (Tsinghua Univ.), 12. November 2003 (12.11.2003), See whole document	1-7
A	CN 1482207A (Univ. of Sci. & Tech. of China), 17. March 2004 (17.03.2004), See whole document	1-7
A	JP 11-349321A (Osaka Gas Co. Ltd.), 21. December 1999 (21.12.1999), See whole document	1-7
A	Li, Mengke et al., Preparation of well-aligned carbon nanotubes/silicon nanowires composite structure arrays, <i>Science in China (Series B)</i> , 2002, 32(3): 204-209	1-7

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim (S) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
16. August 2005 (16. 08. 2005)

Date of mailing of the international search report
15 · SEP 2005 (15 · 09 · 2005)

Name and mailing address of the ISA/CN
The State Intellectual Property Office, the P.R.China
6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, Beijing, China
100088
Facsimile No. 86-10-62019451

Authorized officer

Xu, Dongyong


Telephone No. 86-10-62084686

INTERNATIONAL SEARCH REPORTInternational application No.
PCT/CN2005/000630

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Zhou, Guangwen et al., Synthesis and micro-structural study of one-dimensional nano-materials, <i>Science in China (Series A)</i> , 1999, 29(1): 85-91	1-7
A	Sha, Jian et al., Silicon nanotubes, <i>Advanced Materials</i> , 2002, 14(17): 1219-1221+1179	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2005/000630

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 1474434A	11. February 2004 (11.02.2004)	None	
CN 1454841A	12. November 2003(12.11.2003)	None	
CN 1482207A	17.March 2004 (17.03.2004)	None	
JP 11-349321A	21. December 1999 (21.12.1999)	None	

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2005/000630

A. 主题的分类

IPC⁷ C01B 33/023, B82B 3/00

按照国际专利分类表(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC⁷ C01B 33/+, B82B 3/00, 1/00

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

中国期刊网全文数据库、中国专利数据库、WPI、EPODOC、PAJ 硅、Si、纳米管、纳米线、水热

C. 相关文件

类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 1474434A (中科院上海微系统与信息技术研究所), 2004 年 2 月 11 日, (11.02.2004), 全文	1-7
A	CN 1454841A (清华大学), 2003 年 11 月 12 日, (12.11.2003), 全文	1-7
A	CN 1482207A (中国科学技术大学), 2004 年 3 月 17 日, (17.03.2004), 全文	1-7
A	JP 11-349321A (大阪瓦斯株式会社), 1999 年 12 月 21 日, (21.12.1999), 全文	1-7
A	李梦轲等, 取向碳纳米管/硅纳米线复合阵列的制备, 中国科学(B 辑), 2002, 32(3): 204-209	1-7
A	周光文等, 一维纳米材料的合成及显微结构, 中国科学(A 辑), 1999, 29(1): 85-91	1-7
A	Sha, Jian et al., Silicon nanotubes, Advanced Materials, 2002, 14(17): 1219-1221+1179	1-7

 其余文件在 C 栏的续页中列出。 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

16.08月 2005 (16.08.2005)

国际检索报告邮寄日期

15·9月 2005 (15·09·2005)

中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN)
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088

传真号: (86-10)62019451

受权官员

电话号码: (86-10)62084686

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2005/000630

检索报告中引用的专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN 1474434A	11. 2 月 2004	无	
CN 1454841A	12. 11 月 2003	无	
CN 1482207A	17. 3 月 2004	无	
JP 11-349321A	21. 12 月 1999	无	

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.